

Helsinki 09.02.2000

84  
ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 17 FEB 2000

WFO PCT



Hakija  
Applicant

1. Raisio Chemicals Oy  
Raisio, FI
2. Lindström, Mari  
Rusko, FI
3. Nurmi, Kari  
Raisio, FI
4. Tammi, Anna-Liisa  
Paimio, FI

Kansainvälinen patenttihakemus nro  
International patent application no PCT/FI00/00015

Kansainvälinen tekemispäivä  
International filing date 10.01.2000

Etuoikeushak. nro  
Priority from appl. FI 990229

Tekemispäivä  
Filing date 05.02.1999

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Polymer dispersion and method to produce the same"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä kansainvälisiä patenttihakemuksia vastaanottavana viranomaisena toimivalle Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä sekä niihin tehdyistä korjauksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract, originally filed with the Finnish Patent Office acting as receiving Office for the international patent applications, and of any corrections thereto.

Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk  
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A  
Address: P.O.Box 1160  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500  
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204  
Telefax: + 358 9 6939 5204

# HOME COPY PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only	
PCT/FI 00 / 0 0 0 1 5	
International Application No.	
10 JAN 2000	(10 01.00)
International Filing Date	
The Finnish Patent Office PCT International Application	
Name of receiving Office and "PCT International Application"	
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) 31657	

<b>Box No. I TITLE OF INVENTION</b>	
Polymer dispersion and method to produce the same	
<b>Box No. II APPLICANT</b>	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
RAISIO CHEMICALS OY Raisionkaari 60 FIN-21200 RAISIO FINLAND	
<input type="checkbox"/> This person is also inventor. Telephone No. Facsimile No. Teleprinter No.	
State (that is, country) of nationality: Finland	State (that is, country) of residence: Finland
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<b>Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)</b>	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
LINDSTRÖM, Mari Ohjaluodontie 268 FIN-21290 RUSKO FINLAND	
This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: Finland	State (that is, country) of residence: Finland
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input checked="" type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
<b>Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE</b>	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: <input checked="" type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
OY JALO ANT-WUORINEN AB Iso Roobertinkatu 4-6 A FIN-00120 HELSINKI FINLAND	
Telephone No. +358 9 612 6120 Facsimile No. +358 9 640 575 Teleprinter No.	
<input type="checkbox"/> Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

## Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

*If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.*

Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

NURMI, Kari  
Valopolku 1  
FIN-21200 RAISIO  
FINLAND

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Finland

State (that is, country) of residence:

Finland

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

TAMMI, Anna-Liisa  
Kettutie 4  
FIN-21530 PAIMIO  
FINLAND

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Finland

State (that is, country) of residence:

Finland

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only  
☐ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only  
☐ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

## Box No. V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes, at least one must be marked)

## Regional Patent

- ☒ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

## National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- |   |   |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AE</b> United Arab Emirates                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LR</b> Liberia                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AL</b> Albania                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LS</b> Lesotho                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AM</b> Armenia                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LT</b> Lithuania                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AT</b> Austria and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LU</b> Luxembourg                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AU</b> Australia                             | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LV</b> Latvia                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AZ</b> Azerbaijan                            | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MA</b> Morocco                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BA</b> Bosnia and Herzegovina                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MD</b> Republic of Moldova                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BB</b> Barbados                              | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MG</b> Madagascar                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BG</b> Bulgaria                              | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MK</b> The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BR</b> Brazil                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MN</b> Mongolia                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BY</b> Belarus                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MW</b> Malawi                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> Canada                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MX</b> Mexico                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CH and LI</b> Switzerland and Liechtenstein  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>NO</b> Norway                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CN</b> China                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>NZ</b> New Zealand                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CR</b> Costa Rica                            | <input checked="" type="checkbox"/> <b>PL</b> Poland                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CU</b> Cuba                                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>PT</b> Portugal                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CZ</b> Czech Republic and utility model      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>RO</b> Romania                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DE</b> Germany and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> <b>RU</b> Russian Federation                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DK</b> Denmark and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SD</b> Sudan                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DM</b> Dominica                              | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SE</b> Sweden                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>EE</b> Estonia and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SG</b> Singapore                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>ES</b> Spain                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SI</b> Slovenia                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>FI</b> Finland and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SK</b> Slovakia and utility model                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GB</b> United Kingdom                        | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SL</b> Sierra Leone                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GD</b> Grenada                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TJ</b> Tajikistan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GE</b> Georgia                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TM</b> Turkmenistan                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GH</b> Ghana                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TR</b> Turkey                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GM</b> Gambia                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TT</b> Trinidad and Tobago                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>HR</b> Croatia                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TZ</b> United Republic of Tanzania               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>HU</b> Hungary                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UA</b> Ukraine                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>ID</b> Indonesia                             | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UG</b> Uganda                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IL</b> Israel                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> United States of America                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IN</b> India                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UZ</b> Uzbekistan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IS</b> Iceland                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>VN</b> Viet Nam                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>JP</b> Japan                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>YU</b> Yugoslavia                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KE</b> Kenya                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>ZA</b> South Africa                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KG</b> Kyrgyzstan                            | <input checked="" type="checkbox"/> <b>ZW</b> Zimbabwe                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KP</b> Democratic People's Republic of Korea |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KR</b> Republic of Korea and utility model   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KZ</b> Kazakhstan                            |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>LC</b> Saint Lucia                           |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>LK</b> Sri Lanka                             |   |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

☐   
 ☐

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

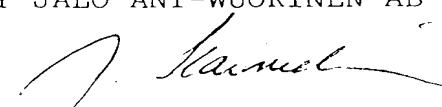
<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) (05.02.99) 5 February 1999	990229	Finland		
item (2)				
item (3)				

☐ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):

\* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>			
<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used).		<b>Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b> Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)	
ISA / SE			

<b>Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING</b>	
This international application contains the following number of sheets: request : 4 description (excluding sequence listing part) : 13 claims : 2 abstract : 1 drawings sequence listing part of description Total number of sheets : 20	This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input type="checkbox"/> other (specify):
Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of filing of the international application: Finnish

<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>	
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).	
OY JALO ANT-WUORINEN AB  Jukka Haimelin	

For receiving Office use only		
1. Date of actual receipt of the purported international application:	10 JAN 2000	( 10 -01- 2000 )
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / SE	6. <input checked="" type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

## Polymeeridispersio ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridisversiota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien kopolymeeriä. Keksintö koskee myös menetelmää kyseisen dispersion valmistamiseksi sekä sen käyttöä paperinvalmistuksessa erityisesti paperin pintaliimauksen lisäaineena ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä - aineena. Paperilla tarkoitetaan tässä keksinnössä sekä paperia että kartonkia, joiden valmistuksessa on käytetty puupitoista tai kemiallisesti käsiteltyä kuitua tai kierrätyskuitua tai em. sekoitusta. Tällaisia papereita ovat mm. hienopaperit, LWC-, SC- ja sanomalehtipaperit, pakkaus- ja taivekartongit.

US-patentista 4 301 017 (Standard Brands Inc.) tunnetaan polymeerivesidis- persio, joka saadaan kopolymeroimalla vähintään yhtä vinyylimonomeeria ohennetun/pilkotun tärkkelysjohdannaisen vesiliuoksessa. Käytetyt tärkkelys- johdannaiset olivat dietyyliaminoetyyli-, asetyyli-, syanoetyyli- tai karba- moetyylijohdannaisia. Tällaiset johdannaiset ovat vain lievästi ionisia neut- raalilla alueella ja toimivat parhaiten paperinvalmistusprosesseissa vain ma- talilla pH-alueilla ( $\text{pH} < 6$ ), joissa ne ovat osittain ionisoituneita. Paperinval- mistusprosessit ovat nykyään useimmiten neutraaleja, jolloin polymeerien tulee toimia myös pH-alueella 6-9, edullisesti 7-8,5. Em. patentissa käytetyn tärkkelyksen substituutioaste yllä olevilla substituenteilla tulee olla vähintään 0,05. Ennen polymerointia tärkkelys pilkotaan/ohennetaan entsyymaattisesti siten, että sen rajaviskositeetti on edullisesti välillä 0,12-0,28 dl/g. Polyme- rointikatalyyttinä (initiaattorina) on käytetty Ce(IV)suoloja.

Patentissa DE 3702712 (US 4,835,212; BASF Ag) kuvataan polymeeridis- persioiden valmistusta tärkkelyksistä, joiden rajaviskositeetti on 0,04-0,12 dl/g. Myös tässä patentissa käytetyt tärkkelykset ovat ennen polymerointia entsyymaattisesti pitkälle pilkottuja. Esimerkeissä on käytetty lievästi ka- tionisia kaupallisia tärkkelyksiä, joissa substituutioaste (DS = degree of substitution) on korkeintaan 0,07. Monomeereina patentissa DE 3702712 on käytetty 40-140 paino-osaa koko polymeeristä laskettuna monomeeriseosta, jossa oli 20-65 p-% akryylinitriiliä tai metakryylinitriiliä, 80-35 p-% akryylihap- poestereitä ja 0-10 p-% muita kopolymeroituvia monomeerejä. Katalyyttinä käytettiin peroksiedeja.

Tämän keksinnön kohteena ovat uuden koostumuksen omaavat dispersiot, joilla on parempi reaktiivisuus kuin tunnetuilla dispersioilla ja jotka retentoituvat ja kiinnittyvät hyvin paperikuituihin. Keksinnön mukaisia dispersioita voidaan käyttää paperin pintaliimauksen lisäaineena ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena. Keksintö koskee myös menetelmää näiden dispersioiden valmistamiseksi.

Pintaliimauksessa lisätään yleisesti painettavuuden parantamiseksi pintaliimatärbkelykseen erilaisia polymeerejä. Ne voivat olla styreeni-  
maleiinihappokopolymeerejä, erilaisia akrylaatteja jne. Näissä tapauksissa lisättyjen kalliiden polymeerien vaikutus ei tule kokonaan hyödynnettyä, koska polymeerit eivät ole yleensä tärkkelyksen kanssa täydellisesti liukenevaisia (termodynaamiset liukoisuuskertoimet ovat liian kaukana toisistaan) eivätkä siis muodosta kuivuessaan täydellisesti toisiinsa liukenevaa ja toisiinsa sekoittuvaa polymeeriverkostoa (interpenetrating network).

Nyt kyseessä olevan keksinnön eräänä tarkoituksena on valmistaa sellaisia polymeeripartikkeleita, joiden pintarakenne on samanlainen kuin käytetyssä pintaliimatärbkelyksessäkin, jolloin nämä kaksi muodostavat täydellisesti toisiinsa sekoittuvan verkoston. Tämä saadaan aikaan siten, että polymeerin väliaineena ja aloituspanoksena käytetään samaa tai kemiallisesti samankaltaista tärkkelystä kuin itse pintaliimakin on. Tällöin polymeroinnin aikana muodostuneet partikkelit pysyvät paperin valmistuksen aikana tärkkelysfilmissä eivätkä erotu siitä kuivumisen aikana. Jos tärkkelys pilkotaan ennen polymerointia entsymaattisesti tarvitaan polymeerin stabiloimiseksi muitakin keinoja kuin pelkkä tärkkelys, esimerkiksi emulgaattoria tai vesiliukoisia monomeereja. Tällöin polymeerin pintarakenne ei ole enää pintaliimatärbkelyksen kanssa samanlainen.

Paperikoneen massalisäyksiin sopivaa kopolymeeria voidaan valmistaa siten, että kullekin paperikoneelle räätälöidään ko. koneen märän pään järjestelmään kationisuudeltaan ym. ominaisuuksiltaan sopiva tärkkelysjohdannainen. Pääperiaatteena tässäkin on se, että polymeeripartikkelien pintarakenne on mahdollisimman samanlainen kuin käytetyn märän pään tärkkelyksen tai tärkkelyspohjaisen lujuusaineen molekyyli rakenne (molekyyli-paino, kationisuus, haarottuneisuus jne). Tällöin polymeerit eivät kuivuuksaan eroa tärkkelysmatriisista vaan muodostavat täydellisesti yhteen nivoutuvan (interpenetrating network) verkoston.

Nyt kyseessä olevalla keksinnöllä pystytään toisin kuin kahdessa edellä mainitussa menetelmässä valmistamaan kopolymeerejä pilkkomattomasta tai vain hieman hapetetusta (esim. peroksidi- tai hypokloriittihapetetusta) tärkkelyksestä. Tärkkelys voi olla esimerkiksi peruna-, maissi-, ohra-, vehnä- tai tapiokatärkkelystä, joista edullisia ovat peruna- ja maissitärkkelys. Tärkkelystä ei pilkota entsymaattisesti ennen polymerointia, jolloin sen rajaviskositeetti on vähintään 1,0 dl/g, edullisesti 1,5-15 dl/g, ja kaikkein edullisimmin 3-15 dl/g.

Keksinnön mukainen polymeeridispersio on stabiili eikä sen viskositeetti nouse liian korkeaksi missään vaiheessa valmistuksen aikana. Hapetettua tärkkelystä käyttämällä voidaan hapetuksessa muodostuvat karboksyyli-ryhmät hyödyntää myös polymeerin stabiloinnissa. Tärkkelyksen suuremmasta molekyylipainosta johtuen tärkkelys stabiloi partikkelia myös steerisesti. Lisäksi hapetuksessa ja kationisoinnissa muodostuvat ioniset ryhmät stabiloivat partikkelia, jolloin polymeroinnissa ei tarvita vesiliukoisia monomeereja stabiloimaan partikkelia. Tärkkelyksen entsymaattisessa käsittelyssä näitä stabiloivia ryhmiä ei muodostu ja myös steerinen stabilointi häviää, jolloin joudutaan käyttämään emulgaattoreita, joiden yleisesti tiedetään huonontavan liimausta. Samalla paperin lujuusominaisuudet heikkenevät erittäin voimakkaasti.

Keksinnön mukaisia polymeeridispersioita valmistettaessa tärkkelystä edullisesti kationisoidaan sopivalla kationisointikemikaalilla käyttötarkoituksen mukaan siten, että pintaliimasovelluksissa DS-arvot ovat alueella 0,01 - 1,0, edullisesti 0,01 - 0,08, ja massaliimasovelluksissa 0,05 - 1,0, edullisesti 0,08 - 1,0 ja edullisemmin 0,1-0,5. Voidaan kuitenkin käyttää myös natiivia tai anionisoitua tärkkelystä.

Mikäli tärkkelys kationisoidaan, sopivia kationisointikemikaaleja ovat kvartäärisen tyyppin sisältävät kationisointikemikaalit, esimerkiksi 1,3-epoksi- tai 1,3-hydrokloridijohdokset. Edullinen kationisointikemikaali on 2,3-epoksi-propyyli-ri-metyyliammoniumkloridi. Kationisointi tehdään tärkkelyksen ollessa liuosmuodossa alkalisisessä liuoksessa (pH > 7, edullisesti pH 9-11). Tärkkelys-vesiliuoksen kuiva-aine on tällöin alle 50 %, edullisesti 10-35 %, ja lämpötila yli 60°C, edullisesti 75-90°C. Natiivin tärkkelyksen hapetus ja kationisointi voidaan tehdä myös samanaikaisesti, mutta mieluiten hapetus tehdään en-

nen kationisointia, koska kationisointi tapahtuu edullisemmin korkeammissa lämpötiloissa kuin mitä hapetus joudutaan aluksi tekemään natiivin tärkkelyksen geelaantumisesta johtuen.

5 Olemme havainneet kopolymeroinnin onnistuvan parhaiten käytettäessä aikaisemmin tunnetuista menetelmistä poiketen korkeamman molekyylipainon (ts. korkeamman rajaviskositeettiä) omaavaa tärkkelystä yhdessä sopivan kationisuusasteen ja sopivan monomeerikoostumuksen kanssa. Sopiva monomeerikoostumus kyseessä olevassa keksinnössä on sellainen, joka antaa muodostuvalle kopolymerille hyvän filminmuodostuskyvyn MFT (mini-  
10 mum film forming temperature) alueella  $-50^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ , edullisesti  $0$ - $100^{\circ}\text{C}$ , edullisemmin  $0$ - $70^{\circ}\text{C}$ , vieläkin edullisemmin  $10$ - $50^{\circ}\text{C}$  ja edullisimmin  $20$ - $50^{\circ}\text{C}$ . Edullisimmin käytetään ainakin kahden tai useamman polymeroituvan monomeerin seosta, jossa vähintään yksi monomeeri on vinyylinen mono-  
15 meeri. On huomioitava, että tärkkelyksen kationisuusaste vaikuttaa polymeerin filminmuodostumislämpötilaan: mitä kationisempi tärkkelys, sitä alhaisempi filminmuodostumislämpötila polymeeridisersiolla on. Tärkkelys lisätään edullisesti polymeroinnin alussa, mutta osa tärkkelyksestä voidaan lisätä myöhemmin polymeroinnin ns. propargaatiovaiheen aikana.

20 Monomeereinä voidaan käyttää esimerkiksi styreeniä, alfa-metyylistyreeniä, akrylaatteja, akryylnitriiliä, vinyylisetaattia jne. Edullinen on monomeeriseos, jossa ainakin toinen monomeeri on hydrofobinen monomeeri, kuten styreeni.

25 Keksintö koskee siten polymeeridisersiota, joka käsittää tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna komponentteina  
a) 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on 0,01 - 1 ja rajaviskositeetti kationisoinnin jälkeen  $> 1,0$  dl/g,  
30 b) 50-95 %, edullisesti 60-95 % monomeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeriä,  
joista komponenteista muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on  $-50$ - $200^{\circ}\text{C}$ , edullisesti  $0$ - $70^{\circ}\text{C}$ , sekä  
c) vettä.

35 Edullisesti tärkkelyksen kationisuusaste edellä kuvatussa polymeeridisersiassa on 0,04 - 1,0 ja rajaviskositeetti 1,5-15 dl/g. Edullinen monomeeriseos käsittää 40-70 % akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.

Keksintö koskee myös polymeeridisversiota, joka käsittää  
5 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, 0-19 % akryylinitriiliä, 10-60 % akrylaatteja ja 10-60 % styreeniä tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna, sekä vettä.

Edullinen keksinnön mukainen polymeeridispersio käsittää  
10 15-40 %, edullisesti 15-35 % tärkkelystä, 5-19 % akryylinitriiliä, 20-50 % akrylaatteja ja 20-40 % styreeniä tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna, sekä vettä.

Erityisen edullinen keksinnön mukainen polymeeridispersio sisältää tuotteen  
15 kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna 20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on noin 0,05 ja rajaviskositeetti 3-15 dl/g, 19 % akryylinitriiliä, 30 % akrylaatteja, edullisesti butyyliakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia, 31 % styreeniä, sekä vettä.

Käyttövalmiin vesipitoisen polymeeridisersion kuiva-aine voi olla esimerkiksi  
20 10-60 %, edullisesti 20-50 %, edullisemmin 25-40 % ja edullisimmin 25-35 %.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä edellä kuvatun kaltaisen polymeeridis-  
25 dispersion valmistamiseksi veteen liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroidaan monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on -0-200°C, edullisesti 0-70°C. Monomeerien polymerointi tärkkelykseen voidaan tehdä myös vaiheittain siten, että kukin monomeerityyppi lisätään reaktioseokseen erikseen ja annetaan polymeroitua tärkkelykseen ennen seuraavan monomeerin lisäystä.

Keksinnön mukaisen menetelmän etuja on, että korkeallakaan molekyyli-  
30 pailalla viskositeetti ei nouse liian korkeaksi polymeroinnin aikana. Lisäksi on todettu, että käytettäessä hieman korkeampaa ionisten ryhmien substitutiota tärkkelykseen ja korkeaa tärkkelyksen molekyyliainetta erityisesti akryylinitriilin määrää on pystytty alentamaan jopa alle 19 %. Tällöin polymeroinnin on havaittu etenevän mitä ilmeisimmin ns. precipitation polymerization -mekanismilla. Tämän mekanismin mukaan veteen täysin liuenneisiin tärkkelysmolekyyliin sitoutuu hydrofobisia ryhmiä, jotka pyrkivät pois vesifaasis-

ta. Tämä saa aikaan ketjujen saostumisen alkupartikkeleiksi. Tätä vaihetta kutsutaan polymeroinnin vaiheeksi 1. Tällöin initiointi tapahtuu vesiliuoksessa.

5 Initiaattorina voidaan käyttää sinänsä tunnettuja initiaattoreita, esimerkiksi ammonium- tai kaliumpersulfaattia tai peroksiedeja, edullisesti kuparisulfaattivetyperoksidi -redoxparia. Lämpötila polymeroinnissa on 70-90°C, edullisesti 75-80°C, ja pH alle 7, edullisesti pH 3-5. Tärkkelystä lisätään 2-200 %, edullisesti 10-100 %, edullisemmin 10-60 % ja edullisimmin 10-50 % kuivan monomeeriseoksen määrästä laskettuna.

10 Polymeroinnin vaihe 2 alkaa, kun syntyneet polymeeriembryot kasvavat ja lisää monomeeriä diffundoituu sisään kasvaviin alkupartikkeleihin. Tätä vaihetta kutsutaan polymeroinnissa ns. propargaatiovaiheeksi. Partikkelien koagulointi jatkuu kunnes ioniset ryhmät alkavat stabiloida syntyneitä partikkeleita. Tämä DLVO-teorian mukainen stabilointi johtaa partikkelien määrän vakiintumiseen ja partikkelikoon asettumiseen energeettisesti stabiilille alueelle kolloidikemiasta tutulla tavalla. Näin syntyneet alkupartikkelit toimivat alkupartikkeleina kasvaville polymeeripartikkeleille. Tässä tapauksessa me-

15 kanismi toimii jopa täysin ilman pinta-aktiivisia aineita. Patentissa DE 3702712 tarvitaan lisäksi pinta-aktiivisia aineita, mikä todistaa, että polymerointi etenee siinä klassisen Harkinsin mallin mukaan (W. D. Harkins *J. Am. Chem Soc.* 69 (1947) 1428), jossa monomeerit sijaitsevat alkuvaiheessa miselleissä ja initiointi alkaa niissä.

25 Polymeroinnin vaihe 3 alkaa, kun vapaa monomeri on käytetty ja sitä on enää läsnä vain partikkeleissa. Tätä kutsutaan terminointivaiheeksi. Nyt polymeeripartikkelien määrä, halkaisija ja pintavaraukset ovat muodostuneet.

30 Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan hyvin lujuutta antava, uuden koostumuksen omaava kopolymeeri, jossa tärkkelysketjuun on polymeroitunut sopivin välimatkoin ja sopivan pituisia synteettisen polymeerin haaroja. Myös syntyneen homopolymeerin määrä on yllättävästi melko pieni.

35 Tällä polymerointitavalla saadaan hyvä polymeerin adhesiivinen ja kohesiivinen lujuus paperissa. Lisäksi polymeeri retentoituu ja tarttuu paperinvalmistusprosessissa hyvin kuituihin sekä parantaa paperin märkälujuuutta (initial wet strength), jota ominaisuutta tarvitaan erityisesti uusilla nopeilla 'gap for-

mer'-koneilla, joilla on esim. kenkäpuristimet. Toinen selvästi havaittu ominaisuus on, että tällä menetelmällä valmistetut polymeerit tahri-  
vinkoneen teloja vähemmän kuin useimmat muut synteettiset polymeerit.  
Partikkelin pintarakenteen oletetaan olevan tässä keksinnössä sellainen, että  
5 se mahdollistaa vetysidosten syntymisen partikkelien ja kuidun välille, mutta  
on silti paremmin pestävissä pois koneen osien pinnalta.

Sekä paperin massa- että pintaliimaussovellutuksissa polymeerillä on  
huomattu olevan täydellinen yhteensopivuus käytetyn massa- tai pintaliima-  
10 tärkkelyksen kanssa siten, että mitään erottumista ei tapahdu polymeerin  
kuivuessa. Tällöin paperin lujuudet ovat parhaimmillaan.

Pintaliimasovelluksissa polymeeria käytetään yleensä n. 1-10 % pintaliima-  
tärkkelyksen määrästä. Tällöin tärkkelyksen ja polymeerin seos lisätään  
15 normaalisti paperin pinnalle pintaliimapuristimilla. Erityisesti hienopaperiso-  
velluksissa saadaan tasaisempi painettavuus polymeerin sekoittuessa täysin  
pintaliimatärkkelykseen. Myös paperin inkjet-ominaisuudet paranevat, ts.  
paperi soveltuu paremmin värimustesuihkutulostukseen. Polymeerin tarttu-  
vuutta paperin kuituun voidaan edelleen parantaa nostamalla hieman poly-  
20 meerin stabiloinnissa käytettävän tärkkelyksen kationisuusastetta.

Seuraavissa esimerkeissä tärkkelys 1 tarkoittaa peroksidihapetettua peru-  
natärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 9 dl/g, tärkkelys 2 hypoklo-  
riittihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 1,5 dl/g, ja  
25 tärkkelys 3 hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti  
on 9 dl/g. Kaikkien tärkkelysten kuiva-aine on 82 %.

### **Esimerkki 1**

61,2 osaa tärkkelystä 1 lietetään 487 osaan vettä. Seokseen lisätään 10  
30 osaa 10 %:sta natriumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C:seen.  
Lisätään 12,2 osaa kationisointikemikaalia (74 %) ja annetaan reagoida 5  
tunnin ajan. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,15 ja rajavis-  
kositeetti 10 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5  
35 %:ista suolahappoa. Lisätään 10 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaattiliuosta.  
Monomeeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akrylinitriiliä, 100,3 osaa butyy-  
liakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa)  
syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 5 tunnin ja pe-

roksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

### **Esimerkki 2**

140,6 osaa tärkkelystä 2 lietetään 378 osaan vettä. Lisätään 24 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaatin vesiliuosta ja kuumennetaan seos 80°C:seen. Seoksen annetaan sekoittua tässä lämpötilassa noin 30 minuuttia, jotta tärkkelys ehtii liueta veteen. Monomeriseoksen, jossa on 115,3 osaa 2-etyyliheksyyliakrylaattia ja 115,3 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (230,5 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 4 tunnin ja peroksidiliuos 4,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 34 %.

### **Esimerkki 3**

61,1 osaa natiivia perunatärkkelystä ja 0,05 osaa kupari(II)sulfaattia sekoitetaan 554,8 osaan vettä. 10 osaa 10 % natriumhydroksidiliuosta lisätään seokseen ja seos lämmitetään 45°C:seen. 10 osaa 5 % vetyperoksidiliuosta lisätään seokseen 30 minuutin aikana, jonka jälkeen seoksen annetaan sekoittua 45°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Reaktioseokseen lisätään 12,2 osaa kationisointikemikaalia (74 %) ja seos lämmitetään 80°C:seen, jossa sen annetaan reagoida 4 tuntia. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,15 ja rajaviskositeetti käytetyissä reaktio-olosuhteissa noin 5 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:sta suolahappoa. Monomeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylinitriiliä, 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 26 %.

### **Esimerkki 4**

61,2 osaa tärkkelystä 3 lietetään 487 osaan vettä. Seokseen lisätään 10 osaa 10 %:sta natriumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C :seen. Lisätään 4,1 osaa kationisointikemikaalia ja annetaan reagoida 5 tunnin ajan. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,05 ja rajaviskositeetti 1,5

dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:sta suolahappoa. Lisätään 10 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaattiliuosta. Monomeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryyliniiriä, 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

**Esimerkki 5:** AKD:n (alkyyliketeenidimeerin) ja polymeerisen liiman kuivalu-  
juusvaikutuksen vertailu

Paperi (80 g/m<sup>2</sup>) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 80 m/min. Selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekoitusta (60/40) jauhatukseltaan 25-30°SR. Lisäksi käytettiin 25 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta (PCC:n ja GCC:n sekoitusta), 0,8 % massatärbkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,045, ja retentioaineita.

Massa: 60 % koivu 28°SR, 40 % mänty 25°SR

Täyteaine: 17,5 % GCC, 7,5 % PCC

Retentio: Percol 162 0,02 %, Bentoniitti 0,1 %

Massatärbkelys: Raisamyl 145 C

Liima-aine (lisätty aktiivisen liiman määrä kuivan massan määrästä laskettuna)	Vetolujuusindeksi [Nm/g]	Huokoisuus [ml/min]
AKD (0,15 %)	59,9	1360
Esim. 4:n dispersio (1,5 %)	63,8	1020

Liimaustaso oli kummassakin näytteessä sama, Cobb<sub>60</sub> n. 28 g/m<sup>2</sup>.

**Esimerkki 6:** Palstautumislujuuden määrittäminen

Paperi (300 g/m<sup>2</sup>) valmistettiin laboratoriossa arkkimuotissa. Massakoostumuksena käytettiin ruskean uusiomassan (60 %), sekauusiomassan (20 %) ja puoliselun (20 %) sekoitusta. Lisäksi käytettiin 2 % spraytärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,015.

Lisätty aine ja aktiivisen aineen määrä	Palstautumislujuus [J/m <sup>2</sup> ]
Esim. 4:n dispersio 1,0 %	334
Hartsiliima 0,6 % + aluna 1,8 %	210
ASA 0,1 % + aluna 0,5 %	303
AKD 0,1 % + aluna 0,5 %	326

Liimaustaso oli kaikissa näytteissä samalla tasolla, Cobb<sub>60</sub> 27-29 g/m<sup>2</sup>.

### Esimerkki 7: Märkävetolujuuden määrittäminen

5

Paperi (50 g/m<sup>2</sup>) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 100 m/min. Näyte otettiin 1. kuivatusosalta paperin ollessa vielä märkä ja mitattiin välittömästi. Massana käytettiin tyypillistä sanomalehtipaperin valmistuksessa käytettävää hierrettä jauhatukseltaan 66-68°SR. Lisäksi käytettiin 15 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta, 0,4 % massatärbäkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,2 ja retentioaineita.

10

Massa: TMP

Täyteaine: Omyalite 60 10 %

15

Retentio: Hydrocol 878 0,04 %, Hydrocol 0 0,2 %

Massatärbäkelys: 0,4 %

Esimerkin 1 dispersio: 0,4 %

	0-piste*	Esimerkin 1 dispersio
Kuivavetolujuusindeksi [Nm/g]	28,2	32,1
Märkävetolujuusindeksi 1 [Nm/g]	3,0	3,5
Märkävetolujuusindeksi 2 [Nm/g]	7,0	8,7
Hydrofobisuus [s]	34	89
Huokoisuus [µm/Pas]	7,78	4,55

20

\* paperi, jonka valmistuksessa ei oltu käytetty esimerkissä 1 valmistettua dispersiota

Paperin tuhkapitoisuuden vaikuttaessa lujuuteen on märkävetolujuusindeksi 2:ssa huomioitu koepisteen tuhkapitoisuus.

Esimerkkien 5-7 perusteella keksinnön mukainen polymeeridispersio parantaa sekä paperin kuiva- että märkälujuutta. Kationisen suojakolloidinsa ansiosta polymeeri retentoituu anionisiin kuituihin. Mittaustulosten perusteella voidaan päätellä polymeeridisersion parantavan paperin hydrofobisuutta sekä tavanomaisista paperin märkään päähän lisättävistä liimausaineista poiketen parantavan myös paperin lujuutta.

#### **Esimerkki 8: Pintaliimauskokeet**

Pohjapaperin (80 g/m<sup>2</sup>) selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekoitusta (60/40) jauhatukseltaan n. 25°SR. Lisäksi käytettiin 25 % kokonaismassa-koostumuksesta täyteainetta (PCC), 0,8 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,035 ja retentioaineita. Paperi valmistettiin koepaperikoneella, jonka nopeus oli 80 m/min ja rainan leveys 1 m.

Paperi pintaliimattiin pintaliimapuristimella kationisella (DS 0,015), 10 %:isella perunatärkkelysliuoksella, johon oli lisätty 5 % kuivaa polymeeriä kuivan - tärkkelyksen määrästä laskettuna. Nollapisteenä käytettiin tärkkelysliuosta ilman polymeeriä.

Pintaliimatuista papereista mitattiin HST (Hercules Sizing Test) käyttämällä 2 %:ista Acrosin naftovihreäliuosta 1 %:isessa muurahaishapossa.

Nollapiste	1 s
Esim. 1	97 s
Esim. 2	28 s
Esim. 4	48 s
Vertailuesim. 1	10 s
Vertailuesim. 2	24 s

Vertailuesimerkki 1 oli valmistettu patentin DE 3702712 esimerkin 5 mukaan. Vertailuesimerkki 2 oli valmistettu patenttijulkaisun WO 95/13194 esimerkin 4

mukaan käyttäen hydroksipropyylitärkkelyksen sijasta samaa hapetettua tärkkelystä kuin esimerkissä 2.

### Vertailuesimerkki 1

5 42,4 osaa hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, kationisuusasteeltaan (DS) 0,035, sekoitettiin 142 osaan vettä. Seos lämmitettiin 80°C :seen, jonka jälkeen siihen lisättiin 26 osaa 10 %:sta kaliumasetaattiliuosta ja 18 osaa 1 %:sta alfa-amylaasiliuosta. Seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia, 10 minkä jälkeen lisättiin 7,5 osaa jääetikkaa. Tämän jälkeen seokseen lisättiin 9 osaa 1 %:sta kuparisulfaattiliuosta ja 1,75 osaa 30 % vetyperoksidiliuosta. Seoksen annettiin reagoida 20 minuuttia, minkä jälkeen liuoksen rajaviskositeetiksi mitattiin 0,07 dl/g. Seokseen lisättiin 1,8 g 30 % vetyperoksidiliuosta. Emulsion, jonka muodostaa 93,7 osaa akryylinitriliä, 76,4 osaa butyyliakrylaattia ja 0,8 osaa 25 %:sta kaupallista, lineaarista dodekyylibentseeni-sulfonaatin Na-suolaa 50 osassa vettä, ja 3,12 %:sen peroksidiliuoksen (50 15 osaa) syötöt aloitettiin samanaikaisesti. Emulsion syöttöaika oli 1 tunti ja peroksidiliuoksen 1,75 tuntia. Peroksidisyötön loputtua seosta lämmitettiin vielä 85°C:ssa 15 minuuttia. Tuotteeksi saatiin dispersio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 43 %.

### Vertailuesimerkki 2

25 49,5 osaa tärkkelystä 2, 0,07 osaa alfa-amylaasia ja 0,07 osaa kaliumasetaattia sekoitettiin 446,20 osaan vettä ja seos kuumennettiin 85°C:seen. Seokseen lisättiin 0,04 osaa alfa-amylaasia ja seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia. Seokseen lisättiin 8,22 osaa jääetikkaa, 11 osaa 1 %:sta kuparisulfaattiliuosta ja 1,14 osaa 30 %:sta vetyperoksidiliuosta ja seoksen annettiin sekoittua vielä 20 minuuttia. Seoksen rajaviskositeetiksi mitattiin 30 0,05 dl/g. Seokseen lisättiin 27,4 osaa metakryyliamidopropyylimetyyliammoniumkloridia, 4,1 osaa akryylihappoa ja 0,91 osaa 30 %:sta vetyperoksidia. Monomeeriseoksen, joka sisältää 41,1 osaa styreeniä ja 41,1 osaa butyyliakrylaattia, ja 2,1 %:sen peroksidiliuoksen (58,4 osaa) syötöt 35 aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseoksen syöttöaika oli 2 tuntia ja peroksidiliuoksen 2,25 tuntia. Peroksidiliuoksen syötön loputtua seoksen annettiin reagoida 85°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Tuotteeksi saatiin dispersio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 16 %.

Vertailuesimerkin 2 synteesi ei täysin onnistunut. Kuiva-aine jäi oletettua al-  
haisemmaksi ja dispersioon jäi 40 000 ppm reagoimatonta monomeria, kun  
reagoimattoman monomerin määrä muissa tämän keksinnön esimerkeissä  
oli 300-1500 ppm. Synteesin epäonnistuminen johtuu todennäköisesti siitä,  
5 että alkuperäisessä patentissa käytetyn tärkkelyksen hydroksiopropyliketjut  
oletetaan stabiloivan dispersiota. Tämän keksinnön mukaisessa menetel-  
mässä stabilointi perustuu korkeampaan molekyylipainoon. Tämä stabilointi  
häviää, kun tärkkelys pilkotaan entsyymaattisesti julkaisun WO 95/13194  
menetelmän mukaisesti. Kohtalaisen hyvä liimaus johtuu dispersion suuresta  
10 hydrofobisen jäännösmonomerin määrästä. Näiden monomerien imeytyttyä  
paperiin paperin hydrofobisuus kasvaa. Monomerit ovat kuitenkin terveydelle  
haitallisia voimakashajuisia aineita, jolloin niiden suuri pitoisuus dispersiossa  
ei ole suotavaa.

15 Pintaliimauskokeiden tulosten perusteella keksinnön mukainen polymeeri-  
dispersio parantaa paperin musteenkestoa aikaisemmin tunnettuja ja tässä  
vertailuesimerkkeinä käytettyjä polymeeridispersioita paremmin. Paperin  
musteenkeston (HST) on muissa tutkimuksissamme todettu korreloivan  
myös paperin vedenkeston ja ink jet -ominaisuuksien kanssa. Musteenkes-  
20 ton parantuessa myös paperin vedenkesto ja ink jet -ominaisuudet parane-  
vat.

## Patenttivaatimukset

1. Polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää tuotteen kuiva-  
ainepitoisuudesta laskettuna komponentteinaan

a) 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste (DS) on 0,01 - 1 ja rajaviskositeetti kationisoituna > 1,0 dl/g,

b) 50-95%, edullisesti 60-95 % monomeriseosta, jossa on vähintään yhtä vi-  
nyylistä monomeriä,

joista komponenteista muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila  
on -50-200°C, edullisesti 0-100°C, edullisemmin 0-70°C ja edullisimmin 10-  
50°, sekä

c) vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että  
tärkkelyksen kationisuusaste on 0,04 - 1,0 ja rajaviskositeetti 1,5 - 15 dl/g.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä,  
että monomeriseoksesta muodostuvan polymeerin filminmuo-  
dostumislämpötila on 10-50°C, edullisesti 20-50°C.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu**  
sitä, että monomeriseos käsittää 40-70 % akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu**  
sitä, että se käsittää

5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä,

0-19 % akryylinitriliä,

10-60 % akrylaatteja ja

10-60 % styreeniä,

sekä vettä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että  
se käsittää

15-40 %, edullisesti 15-35 % tärkkelystä,

5-19 % akryylinitriliä,

20-50 % akrylaatteja ja

20-40 % styreeniä,

sekä vettä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että  
se käsittää

20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on noin 0,05 ja rajaviskositeetti  
3-15 dl/g,

19 % akryylinitriliä,

30 % akrylaatteja,

31 % styreeniä,  
sekä vettä.

5 8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeeridispersion valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että veteen liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroidaan monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on  $-50-200^{\circ}\text{C}$ , edullisesti  $0-100^{\circ}\text{C}$ , edullisemmin  $0-70^{\circ}\text{C}$  ja edullisimmin  $10-50^{\circ}$ .

10 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että tärkkelys liuotetaan alkaliseen vesiliuokseen yli  $60^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa.

15 10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lämpötila polymeroinnissa on  $70-90^{\circ}\text{C}$  ja pH alle 7.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään anionisoitua ja/tai kationisoitua tärkkelystä.

20 12. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperinvalmistuksessa.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperin pintaliimauksen lisäaineena.

25 14. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.

30 15. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö massaliimana.

## Tiivistelmä

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridisversiota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien kopolymeeriä. Keksintö koskee myös menetelmää kyseisen dispersion valmistamiseksi ja sen käyttöä paperin pintali-  
5 mauksen lisäaineena ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.

